# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

08-199338

(43)Date of publication of application: 06.08.1996

(51)Int.CI.

C23C 14/06 B23B 27/14

(21)Application number: 07-025918

(71)Applicant: HITACHI TOOL ENG LTD

(22)Date of filing:

20.01.1995

(72)Inventor: UEDA HIROSHI

# (54) COATED HARD ALLOY

### (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the oxidation resistance and oxidation-resisting rate of a coated hard alloy and to enable a long tool service life by specifying the molar ratio of the film compsn. of a coated hard alloy in which a part of a hard film having specified components is substituted with

CONSTITUTION: A hard film is formed of the one having 0.5 to 15µm film thickness composed, as the main components, of Ti and Al and/or the nitrides, carbonitrides and carbides of their solid solutions. In the film compsn. of the coated hard alloy in which a part of the same main components is substituted with yttrium is expressed by (TiaAlbYc)CxN1-x molar ratios, (a), (b), (c) and (x) respectively satisfy a+b+c=1,  $0.3 \le a \le 0.7$ ,  $0.3 \le b \le 0.7$ ,  $0.01 < c \le 0.20$  and  $0 \le x \le 1$ . Thus, excellent effects can be shown even in the case it is applied to TiCN-base cermet and high speed steel.

### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

15.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]
[Date of registration]

3712241

26.08.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

### (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

## (11)特許出願公開番号

特開平8-199338

(43)公開日 平成8年(1996)8月6日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> C23C 14/06

B 2 3 B 27/14

н

A

識別記号 庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

(21)出願番号

特願平7-25918

(71) 出願人 000233066

(22)出願日

平成7年(1995)1月20日

日立ツール株式会社

東京都江東区東陽4丁目1番13号

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全 4 頁)

(72)発明者 植田 広志

千葉県成田市新泉13番地の2 日立ツール

株式会社成田工場内

### (54) 【発明の名称】 被覆硬質合金

### (57)【要約】

【目的】 本発明は、TiとAlを含有する窒化物、炭 窒化物皮膜の耐酸化性をさらに改善し、酸化が連続的に 進む高速切削において、より長寿命を示す皮膜を提供す ることを目的とする。

【構成】 主成分としてTiとAl及び/またはその固 溶体の窒化物、炭窒化物、炭化物より構成された0.5 ~15 µ mの膜厚から成る硬質皮膜の主成分の1部をイ ットリウムで置換した被覆硬質合金の該皮膜組成をモル 比において、(TiaAlbYc)CxN1-x と表した 場合、a、b、c、xがそれぞれ、a+b+C=1、 0.  $3 \le a \le 0$ . 7, 0.  $3 \le b \le 0$ . 7, 0. 01<  $c \le 0$ . 20、 $0 \le x \le 1$ 、より構成する。

### 【特許請求の範囲】

主成分としてTiとA1及び/またはそ 【請求項1】 の固溶体の窒化物、炭窒化物、炭化物より構成された 0. 5~15μmの膜厚から成る硬質皮膜の主成分の1 部をイットリウムで置換した被覆硬質合金の該皮膜組成 をモル比において、(TiaAlbYc) C×N:-× と 表した場合、a、b、c、xがそれぞれ、a+b+C=1, 0.  $3 \le a \le 0$ . 7, 0.  $3 \le b \le 0$ . 7, 0. 0  $1 < c \le 0$ . 20、 $0 \le x \le 1$ 、より成る膜であること を特徴とする被覆硬質合金。

【請求項2】 請求項1記載の被覆硬質合金において、 主成分の一部をYで置換された(TiAlY)の窒化 物、炭窒化物、炭化物の層と、A1の窒化物または炭窒 化物、またはTiの窒化物または炭窒化物、またはTi A 1 の固溶体の窒化物または炭窒化物から成る層を 5 層 以上の多層または積層にしたことを特徴とする被覆硬質 合金。

### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本願発明は、耐摩耗性、耐欠損性 に優れる切削工具として用いられる被覆切削工具及び耐 摩耗工具として用いられる被覆耐摩工具に関する。

#### [0002]

【従来の技術】従来PVD法による硬質皮膜は、TiN が主流であったが、最近TiCN膜あるいは(TiA 1) Nといった新しい種類の皮膜が開発され注目されて きている。TiCNはビッカース硬さが3000近くあ り、TiNのビッカース硬さ2200に比べ格段に硬く 耐摩耗性を著しく高める効果も持つ。一方(TiAl) NはTiとAlの比率により異なるが、概略2300~ 2800のビッカース硬さを有し、TiNに比べ耐摩耗 性を高める一方耐酸化性が優れるため刃先が高温になる 切削条件下などで優れた特性を発揮するものである。

[0003] V

Ti/Alの比率を限定した特公平5-67705号 や、(TiAlZr)N、(TiAlV) Nといった更 に多元系の皮膜にした米国特許4871434号等が提 案され、更に改善が計られている。しかしながらこれら の新しい皮膜は、上述の長所を有するものの耐酸化性に おいてはまだ十分に満足されるものではない。

#### [0 0 0 4 ]

【発明が解決しようとする課題】その理由は、上述のA 1を含む皮膜は確かに酸化開始温度は、TiN、TiC Nに比べ高く、耐酸化性には優れるものの酸化が連続的 に進行する条件下においては酸化進行速度は、TiN、 TiCNと比べほとんど変わりのないものである。つま り、酸化により生成する酸化皮膜は、TiN、TiCN の場合と同様Alを含有する皮膜においても、ルチル構 造を有し、ポーラスな皮膜である。従って、酸化進行に 対する抵抗は、ルチル構造であるがために極めて低い結 果となるわけである。

#### [0005]

【本発明の目的】本発明は、TiとAlを含有する窒化 物、炭窒化物皮膜の耐酸化性をさらに改善し、酸化が連 続的に進む高速切削において、より長寿命を示す皮膜を 提供するものである。

### [0006]

【課題を解決するための手段】そのため、本発明は(T i A1) Nを基本にこれに各種元素を添加する検討を行 った結果、Yの添加により耐酸化性が著しく改善される 知見を得た。表 1 は、  $3 \mu$  mの(T i A 1) N皮膜をア - クイオンプレーティング法により、バイアス電圧12 0 V、窒素圧力 1 0 - 1 P a の条件下で成膜するときに Y を添加した場合の酸化開始温度、及び850℃大気中で の酸化速度を、3 μ mの T i N、 (T i o.5 A l o.5 ) N 皮膜と比較した結果を示す。

### [0007]

	11/	A I ) N 膜の皮膜の改善として	【表】】		
番	号	膜質		酸化開始温度	酸化速度
				(℃)	$(\mu g/cm^2.h)$
従来例	1	TiN		4 1 0	13
	2	T i o. 5 A l c. 5	N	7 2 0	1 2
	3	T i o. 4 A l o. 6	N	780	1 0
本発明例	4	T i o. 45 A l o. 43 Y o. 12	N	8 5 0	2
	5	T i o. s 6 A l o. 4 5 Y o. 20	N	890	1
	6	T i o. 45 A l o. 35 Y o. 20	N	880	1

【0008】表1より、(TiAl) N皮膜中にYを固 溶体化させることにより、皮膜の耐酸化性が向上するこ とがわかる。よって、本願発明は、主成分としてTiと 50

Al及び/またはその固溶体の窒化物、炭窒化物、炭化 物より構成された $0.5 \sim 15 \mu$ mの膜厚から成る硬質 皮膜の主成分の1部をイットリウムで置換した被覆硬質 合金の該皮膜組成をモル比において、(TiaAlbYc)  $C \times N_{1-x}$  と表した場合、a、b、c、x がそれぞれ、a+b+C=1、0.  $3 \le a \le 0$ . 7、0.  $3 \le b \le 0$ . 7、0. 0  $1 < c \le 0$ . 2 0、 $0 \le x \le 1$ 、より成る膜であり、更に、主成分の一部をY で置換された

(TiAlY)の窒化物、炭窒化物、炭化物の層と、Alの窒化物または炭窒化物、またはTiの窒化物または炭窒化物、またはTiの窒化物または炭窒化物から成る層を5層以上の多層または積層にして、耐酸化性・高硬度を違成したものである。

#### [0009]

【作用】上記のように(TiA1)化合物の皮膜中にYを添加することにより、皮膜の耐酸化性を向上させることが可能である。特に酸化速度において著しい改善が可能になる理由は、Yを添加した場合、形成される酸化皮膜の形態がルチル構造ではなくアナターゼ構造を示すためである。つまり、Y添加により非常に緻密な酸化膜が形成され酸化の進行が形成された酸化膜中の酸素の拡散に律速される形態をとることにより、酸化の進行が著しく抑制されるわけである。従って、酸化が連続的に進行する高速切削において、皮膜の酸化がごく表面のみで発生し、これが酸化に対し保護膜として作用し、皮膜内部にまで酸化が進行せず、長寿命が得られるわけである。

【0010】以下、数値限定した理由に付いて説明する。(TiA1)化合物膜中に固溶体/混合体として添加するYは、0.01以下では耐酸化性を向上するのに必ずしも十分な効果がなく、0.20を越えると皮膜の硬さが著しく低下し、著しく劣化する傾向にあるため  $0.01 < c \le 0.20$ の範囲とした。尚、上記の元素はターゲット材として固溶体化しても、また各元素を個

別のターゲットとして蒸着時に成分を調整しても、さら に固溶体ターゲットと個別ターゲットを組み合わせても 同様の効果が得られる。

【0012】次に、Tiの量は0.7を越えると反対に A1の含有量が少なくなり、耐酸化性を劣化し0.3未満であると著しく硬さが低下するため $0.3 \le a \le 0.7$ とした。皮膜中のCNの比率は、 $0 \le x \le 1$ 、すなわち炭化物、窒化物、炭窒化物の範囲としたのは、(Ti A1)膜中に固溶体/混合体として添加したYの効果により耐酸化性が改善されるため、窒化物よりさらに耐酸化性の悪い炭化物でも十分に使用でき、また硬さのやや低い窒化物、炭窒化物においても極端な耐摩耗性の劣化はないため $0 \le x \le 1$ の範囲とした。また、多層叉は積層化については5層以上にしないと個々の層の粒子の微細化が実現されず、硬さの向上が認められないため5層以上とした。以下、実施例により本願発明を詳細に説明する。

### [0013]

【実施例 1 】 8 4 W C - 3 T i C - 1 T i N - 3 T a C - 9 C o の組成になるよう市販の 2 . 5  $\mu$  mのW C 粉 末、1 . 5  $\mu$  mのT i C 粉末、同T i N粉末、1 . 2  $\mu$  mのT a C 粉末をボールミルにて 9 6 時間混合し、乾燥造粒の後、S N M G 4 3 2 の T A インサートをプレスし、焼結後、所定の形状に加工した。この超硬合金基体上に P V D 法により、各種 (T i A I Y) 合金のターゲットを用い、表 2 に示すような皮膜を形成した。尚、比較のため従来例で記載した膜も形成した。

### 【0014】 【表2】

, C回径1年10	TC C 8'	また合え	L条/E1回 30		
	膜質	膜厚	酸化開始温度	酸化速度	切削寿命
	番号		(℃)	$(\mu g/cm^2.h)$	(min)
従来例	1	4	4 1 0	2 5	10(正常摩耗)
	2	4	7 2 0	2 2	20(正常摩耗)
	3	4	780	2 1	22(正常摩耗)
本発明例	4	4	850	4	63(正常摩耗)
	5	4	890	7	56(正常摩耗)
	6	4	880	3	72(正常摩耗)

【0015】次いで、これらの皮膜をコーティングされたスローアウェイインサートを大気中で徐々に昇温し、酸化増が認められる温度を測定した。また、大気中900℃において、時間とともに酸化増量を測定し、酸化速度を算出した。これらの結果も表2に併記する。更に、下記に示す高速切削条件にて切削テストを行い最大摩耗が0.2mmに達するまでの時間を求め、その結果も表2に併記する。

被削材 S50C (Hs32)

切削速度 300m/min 送り 0.15mm/rev 切込み 1mm

切削油 なし

【0016】表2より、Yを添加した皮膜は、格段に酸 化速度が遅く、また、そのことが連続高速切削において 著しい長寿命化に寄与している事が明らかである。

# [0017]

50 【実施例2】実施例1で用いた同一の超硬合金スローア

ウェイインサートを用い、表 3 に示す皮膜成分系の多層 叉は積層化を行った。この場合、皮膜の総厚さは 8  $\mu$  m に統一した。次いで、耐酸化性の評価を実施例 1 と同様 に行い、その結果を表 4 に示す。また、ウルトラマイク ロビッカース(荷重 10g)にて硬さの測定を行った結果も表 4に併記する。

[0018]

【表3】

翟	号	膜質	層数
従来例 7		TiN層	
	8	Tio.sAlo.sN単層	1
	9	T i o. 4 A I o. 6 N 単層	1
本発明例	10	(Tio. 45 Alo. 48 Yo. 12) N/Tio. 5 Alo. 5 N	5
	11	"	200
	12	"	1000
	13	"	1600
	14	(Tio. 45 Alo. 528 Yo. 012) N/AlN	200
	15	"	1000

[0019]

[ 丰 4 ]

			【表4】	
膜質番号		ビッカース硬さ	酸化開始温度	酸化速度
			(°C)	(μg/cm². h)
従来例	7	2 2 2 0	4 1 0	2 5
	8	2750	7 2 0	2 2
	9	2650	780	2 1
本発明例	10	3000	8 4 5	3
	11	3 1 1 0	8 4 0	4
	12	3 1 8 0	8 4 5	3
	13	4700	8 4 5	3
	14	2990	8 5 0	3
	15	3 2 0 0	850	3

【0020】表3より、多層叉は積層化することにより、硬さの向上が認められるとともに1600層(1層当たり5nm)の場合には著しい硬さの向上が認められることが明かである。

[0021]

【発明の効果】本発明の被覆硬質合金は、従来のTi

N、TiAINに比べ、Yを添加することにより、耐酸化性、とりわけ耐酸化速度を向上させ、格段に長い工具寿命が得られるものである。また、本発明は超硬合金を主に説明してきたがTiCN基サーメットに適用した場合、及び高速度鋼に適用した場合にも優れた効果を現すことは自明である。